

## PRODUCTION OF ALPHA-OLEFIN LOW GRADE POLYMER

**Publication number:** JP10087517

**Publication date:** 1998-04-07

**Inventor:** ARAKI YOSHITAKE; ISHIKAWA KYO; NAKAMURA HIROFUMI

**Applicant:** MITSUBISHI CHEM CORP

**Classification:**

- International: **B01J31/22; C07B61/00; C07C2/32; C07C11/107; C10G50/00; C07B61/00; B01J31/16; C07B61/00; C07C2/00; C07C11/00; C10G50/00; C07B61/00; (IPC1-7): C07B61/00; C07C11/107; B01J31/22; C07C2/32; C10G50/00**

- European:

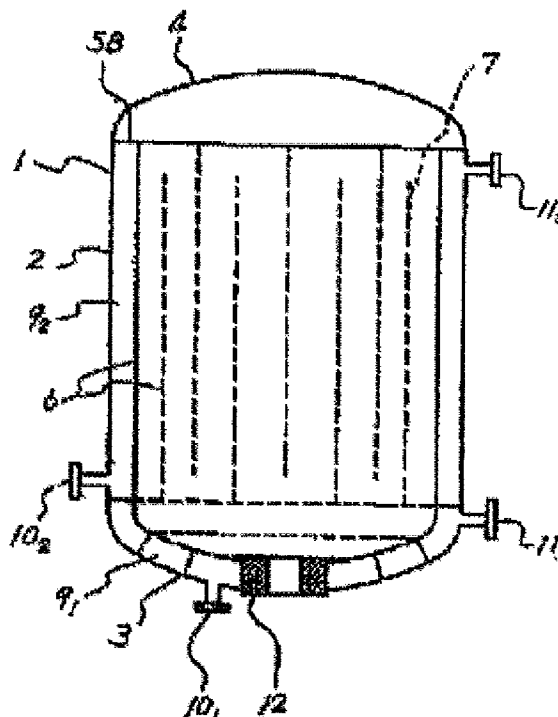
**Application number:** JP19960240192 19960911

**Priority number(s):** JP19960240192 19960911

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP10087517

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for producing an  $\alpha$ -olefin low grade polymer excellent in heat conductivity, capable of effectively removing a reaction heat, with high productivity. **SOLUTION:** This low grade polymerization reaction of an  $\alpha$ -olefin using a chromium-based catalyst is performed in a tank having a structure in which partition plates 7 are placed orthogonally to an outer face of an inner cylinder 6 at intervals and an outer strip is mounted between tips of the partition plates 7, then a temperature control element 5B having a flowing path of a heating medium is formed, thus the outer strip side of the temperature control element 5B is fixed in opposing to an inner face of the vessel main body.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-87517

(43)公開日 平成10年(1998)4月7日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
C 0 7 C 11/107		C 0 7 C 11/107
B 0 1 J 31/22		B 0 1 J 31/22 X
C 0 7 C 2/32		C 0 7 C 2/32
C 1 0 G 50/00		C 1 0 G 50/00
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00 3 0 0
審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 11 頁)		

(21)出願番号 特願平8-240192

(22)出願日 平成8年(1996)9月11日

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 荒木 良剛

岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化学  
株式会社水島開発研究所内

(72)発明者 石川 矯

岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化学  
株式会社水島事業所内

(72)発明者 中村 宏文

岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化学  
株式会社水島開発研究所内

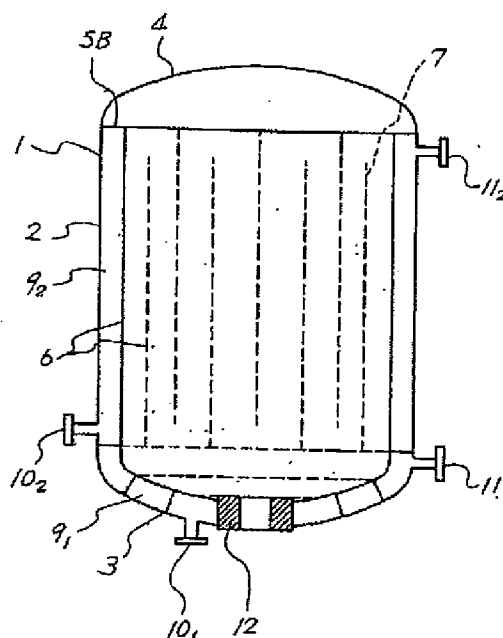
(74)代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54)【発明の名称】  $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法

(57)【要約】

【課題】 熱伝導性に優れ、反応熱の除去を効果的に行うことができ、高い生産性で $\alpha$ -オレフィン低重合体を製造することが可能な方法を提供する。

【解決手段】 クロム系触媒を用いた $\alpha$ -オレフィンの低重合反応を内筒の外面に直角に仕切板を間隔をおいて並設し、仕切板の先端間に外ストリップを跨設することによって、熱媒の流路を有する温調エレメントを形成し、この温調エレメントの外ストリップ側を容器本体の内面に対向させて固定した構造の槽容器中で行う。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 クロム系触媒を用いて $\alpha$ -オレフィンを反応媒体中で低重合反応させるに際し、該低重合反応を、内筒の外面に直角に仕切板を間隔をおいて並設し、仕切板の先端間に外ストリップを跨設することによって、前記内筒と外ストリップとの間に仕切板により仕切られた熱媒の流路を有する流路壁（以下「温調エレメント」という）を形成し、この温調エレメントを容器本体内に外ストリップ側を容器本体の内面に対向させて固定した構造の槽容器中で行うことを特徴とする $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項2】 クロム系触媒を用いて $\alpha$ -オレフィンを反応媒体中で低重合反応させるに際し、該低重合反応を、内筒の外面に直角に仕切板を間隔をおいて並設し、仕切板の先端間に外ストリップを跨設することによって、前記内筒と外ストリップとの間に仕切板により仕切られた熱媒の流路を有する流路壁（以下「温調エレメント」という）を形成し、この温調エレメントを容器本体内に外ストリップ側を容器本体の内面に対向させて間隔をおいて固定するとともに前記温調エレメントの外ストリップ側と容器本体の内面との間の間隙の上下部を封止して間隙室を形成した構造の槽容器中で行うことを特徴とする $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項3】 低重合反応が、エチレンを三量化させて1-ヘキセンを主体とした生成物を得るものである請求項1又は2に記載の $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、 $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法に関し、詳しくは、特に、エチレンから1-ヘキセンを主体とする $\alpha$ -オレフィン低重合体を高収率かつ高選択率でかつ、高生産性で製造することが出来る工業的に有利な $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、エチレン等の $\alpha$ -オレフィンの低重合方法として、特定のクロム化合物と特定の有機アルミニウム化合物の組み合わせから成るクロム系触媒を使用する方法が知られている。例えば、特公昭43-18707号公報には、クロムを含むVIA族の遷移金属化合物とポリヒドロカルビルアルミニウムオキシドから成る触媒系により、エチレンから1-ヘキセンを得る方法が記載されている。また、特開平3-128904号公報には、クロム-ピロリル結合を有するクロム化合物と金属アルキル又はレイス酸とを予め反応させて得られた触媒を使用して、 $\alpha$ -オレフィンを三量化する方法が記載されている。更に、特開平6-239920号公報には、クロム化合物、ピロール類、金属アルキル化合物およびハライド源を共通の溶媒中で混合することにより得

られた触媒を使用して、 $\alpha$ -オレフィンを低重合する方法が記載されている。

【0003】ところで、上記のいずれの方法によっても相当量のポリマーの副生が避けられず、このポリマーの副生は工業的操作において重合反応器又は装置類へのポリマーの付着や反応生成液からのポリマーの除去の問題を生じる。一般に重合反応器として、外部ジャケット又は内部ジャケットを有する攪拌槽型反応器が工業的に用いられているが、上記 $\alpha$ -オレフィンの低重合反応に上記攪拌槽型反応器を使用する場合には副生するポリマーが上記外部ジャケット又は内部ジャケットの壁面、特にジャケットの伝熱面に付着し、除熱効率を低下させるという問題を生ずる。上記 $\alpha$ -オレフィンの低重合反応において高生産性を達成するには反応熱の除熱効率をいかに向上させるかが重要な課題である。

【0004】一般に工業的規模の重合反応に用いられる槽容器は、図7に示すような外部ジャケット方式の槽容器、即ち、容器本体1'を円筒形胴部の両端に皿形鏡板を溶接した耐圧密閉容器で形成すると共に、発生熱の除去、或いは、内容物の加熱のためのジャケット20を、この容器本体1'の外部に付設した槽容器が用いられる。

【0005】この方式の槽容器は、容器本体で耐圧強度を保持するため、一般に、容器の板厚が厚くなり、容器本体の壁を通しての熱伝導率が低く、発熱反応である $\alpha$ -オレフィンの低重合においては、高生産性を得ることが困難であった。また、槽容器を大型化する場合、強度面から容器本体の壁の板厚を厚くする必要があり、更に熱伝導率の低下を招くという不都合があった。

【0006】そこで、この熱伝導での不利を解決する槽容器として、図8に示すように容器本体1'の内面と直角に仕切板21を間隔をおいて並設し、仕切板21の先端間に内ストリップ22を跨設することによって、該内ストリップ22と前記容器本体1'の内面との間に仕切板21により仕切られた螺旋状の流路23を形成した内部ジャケット方式の槽容器が知られている。

【0007】しかしながら、内部ジャケット方式の槽容器は、熱伝導性に優れる反面、 $\alpha$ -オレフィンの低重合反応時に内容物が接する槽容器内面に、多数存在する内ストリップ22間の溶接部が表面に露出していることによる不都合な点がある。即ち、溶接部は、その施工上、どうしても表面粗度が粗く、溶接欠陥部分が存在するが、 $\alpha$ -オレフィンの低重合反応では、反応混合物の接する部分（以下、接液部という）の表面粗度が粗いと、副生ポリマーが付着しやすくなる。また、この副生ポリマーの付着を防止しようとする場合、多数存在する溶接線を極端に平滑にしたり、特別な付着防止ないし除去技術を導入する必要があるなど、設備の製作、維持のコストが大きくなる不都合がある。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は上記した内部ジャケット方式の利点を生かしつつ、その不都合な点を解消した槽容器を用いて $\alpha$ -オレフィンの低重合体を高い生産性で製造することのできる方法を提供することにより、かかる目的は特定の槽容器を用いることにより達成することができる。

【0009】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明の要旨は、クロム系触媒を用いて $\alpha$ -オレフィンを反応媒体中で低重合反応させるに際し、該低重合反応を、内筒の外面に直角に仕切板を間隔をおいて並設し、仕切板の先端間に外ストリップを跨設することによって、前記内筒と外ストリップとの間に仕切板により仕切られた熱媒の流路を有する流路壁（以下「温調エレメント」という）を形成し、この温調エレメントを容器本体内に外ストリップ側を容器本体の内面に対向させて固定した構造の槽容器中で行うことを特徴とする $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法、に存する。

【0010】また、本発明の別の要旨は、クロム系触媒を用いて $\alpha$ -オレフィンを反応媒体中で低重合反応させるに際し、該低重合反応を、温調エレメントを容器本体内に外ストリップ側を容器本体の内面に対向させて間隔をおいて固定するとともに前記温調エレメントの外ストリップ側と容器本体の内面との間の間隙の上下部を封止して間隙室を形成した構造の槽容器中で行うことを特徴とする $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法、に存する。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。  
（槽容器）

#### 槽容器本体

本発明方法に使用される温調エレメント方式の槽容器は次のような構造のものである。

##### （1）実施態様-1

図1～3に示すように、内筒6の外面に直角に仕切板7を間隔をおいて並設し、仕切板7の先端間に外ストリップ8を跨設することにより、前記内筒6と外ストリップ8との間に仕切板7により仕切られた熱媒の流路9を有する流路壁（温調エレメント）5A（5B）を形成し、この温調エレメント5A（5B）を外ストリップ8にて容器本体1の内面、即ち、被熱交換材と接触する容器本体1の胴部2及び（必要により）底部鏡面板3の内面に固定したものを使用することができる。

【0012】温調エレメント5A（5B）の固定は、例えばこの温調エレメントに設けられたラグの止着、あるいは直接溶接（連続もしくは断続）により、該温調エレメントの上端を図1のaに示すように円筒形胴部2に連結し、かつその下端を同図bに示すように槽容器ノズル12の周囲の底部鏡面板3または同図cに示すように槽容器ノズル12に連結して行えばよい。槽容器下部から攪拌が行われる場合は、図1等の槽容器ノズル12に相

当する位置に攪拌軸が設置される例が多いが、その場合も、その周囲の底部鏡面板3に温調エレメントの下端を連結して固定すればよい。

##### 【0013】（2）実施態様-2

図4～6に示すように、内筒6の外面に直角に仕切板7を間隔をおいて並設し、仕切板7の先端間に外ストリップ8を跨設することにより、前記内筒6と外ストリップ8との間に仕切板7により仕切られた熱媒の流路9を有する温調エレメント5A（5B）を形成し、この温調エレメント5A（5B）の外径を槽容器の内径より小さく形成し、この温調エレメントの外ストリップ8側を容器本体1の内面に対向させて間隔を置いて固定する。

【0014】この温調エレメント5A（5B）の固定は、その中心線と容器の中心線とがほぼ一致するように行うのが良く、このとき容器本体の内面と温調エレメントの外表面（即ち外ストリップ側）との間に、両者の径の差に相当する間隙ができ、これが円周方向にほぼ均一となる。温調エレメントの下端部は図4に示すように槽容器ノズル12の周囲の底部鏡面板3に連続溶接等により直接固定してもよいし、また隔壁を介して固定してもよい。

【0015】温調エレメントの上端部については、通常、容器の円筒形胴部2または上部鏡板4に隔壁13を取り付け固定する。このようにして容器本体1の内部に固定された温調エレメント5A（5B）の外表面と容器本体1の内面との間には間隙があるので、この間隙の上下部を例えば直接溶接により又は隔壁13等により封止して間隙室を形成した構造とする。これによって、反応混合物の上記間隙への侵入と、これに伴うスケール付着の生成とが防止できる。この間隙の上部及び／又は下部を封止するための隔壁等には、温調エレメントの熱による膨張・収縮を吸収できるような伸縮吸収部を設けておくのが良く、また $\alpha$ -オレフィンの低重合の際に通常用いられる温度や圧力に耐え得るような強度を持たせておく必要がある。

【0016】また、温調エレメント及びこれと容器本体との間隙の上下部を封止するための溶接や隔壁が反応圧等により破壊されるのを防ぐため、容器本体の内面（通常、頂部鏡板及び底部鏡板の部分）と温調エレメントの内筒とで囲まれた空間（以下「本体室」という）の内圧と間隙室の内圧とを実質的に同じにするのが好ましく、このときは上記したほどの隔壁の耐圧強度は必要がなくなる。この場合、本体室の内圧と間隙室の内圧との差が $1\text{ kg/cm}^2$  以下、より好ましくは $0.7\text{ kg/cm}^2$  以下となるようにするのが好ましい。

【0017】本体室と間隙室とを実質的に同圧とするための方法としては、例えば図4に示すような圧力バランス機構15（連通管16にバランスピストン17を設置したもの）による方法、図6に示すような連通管16<sub>1</sub>

を用いる均圧確保による方法、あるいは本体室及び間隙室内の内圧を検出し、間隙室内の圧力を本体室内の圧と実質的に同じになるように別途設置した加圧・減圧装置により調節する方法等があるが、特に限定されるものではなく、またこれらを組み合わせて用いてもよい。

【0018】温調エレメント5A(5B)内での熱媒の流路は、図1及び図4に示すように、螺旋状としてもよいし、図3及び図6に示すように、底部鏡板部は螺旋状、容器本体胴部は周方向の蛇行状としてもよく、特に限定されない。流路に流す熱媒としては、加熱用には蒸気、温水等が用いられ、冷却用には、工業用水等の常温水、別途冷凍機で冷却された水、エチレングリコール等の冷媒、フロン等の低温沸点冷媒等が使用できるが、いずれも特に限定されない。

【0019】内筒6の板厚は、必要とされる強度と仕切板7の間隔とに依存するが、容器本体1の胴長に比べて仕切板7の間隔は小さいので、内筒6の板厚は小さくすることができる。スケール付着防止の観点から内筒6の表面は平滑であるのが好ましい。該表面を平滑にするためには、通常、工業的に実施されるバブ仕上げ、電解研磨等の方法を用いることができる。また、その表面粗度としては、 $R_{max}$  で通常  $10\mu m$  以下、好ましくは  $3\mu m$  以下、より好ましくは  $1\mu m$  以下がよい。 $R_{max}$  の測定は、JIS B 0601にて規定された方法を用いればよい。

#### 【0020】槽容器付帯設備

本発明方法において用いられる槽容器(低重合反応槽)の付帯機器である攪拌翼やバッフルなどの形状は、特に限定されるものではなく、従来種々の有機反応、重合反応等で一般的に使用されている設備・機器を使用することができる。

#### 【0021】クロム系触媒

本発明の $\alpha$ -オレフィンの低重合反応で用いるクロム系触媒としては、少なくとも、クロム化合物(a)、窒素含有化合物(b)及びアルキルアルミニウム化合物(c)の組み合わせから成る触媒系を使用するのが好ましい。そして、更に好ましい態様として、クロム化合物(a)、窒素含有化合物(b)、アルキルアルミニウム化合物(c)及びハロゲン含有化合物(d)の組み合わせから成る触媒系を使用する。

#### 【0022】クロム化合物(a)

本発明で使用するクロム化合物(a)としては、一般式  $CrX_n$  で表される化合物が使用される。但し、一般式中、Xは、任意の有機基または無機基もしくは陰性原子、nは1~6の整数を表し、そして、nが2以上の場合、Xは同一または相互に異なってもよい。クロムの価数は0~6価であり、上記の式中のnとしては2以上が好ましい。

【0023】有機基としては、炭素数が通常1~30の各種の基が挙げられる。具体的には、炭化水素基、カル

ボニル基、アルコキシ基、カルボキシル基、 $\beta$ -ジケトナート基、 $\beta$ -ケトカルボキシル基、 $\beta$ -ケトエステル基およびアミド基などが例示される。炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アラルキル基、シクロペンタジエニル基などが挙げられる。無機基としては、硝酸基、硫酸基などのクロム塩形成基が挙げられ、陰性原子としては、酸素、ハロゲン等が挙げられる。

【0024】好ましいクロム化合物は、クロムのアルコキシ塩、カルボキシル基、 $\beta$ -ジケトナート塩、 $\beta$ -ケトエステルのアニオンとの塩、または、クロムハロゲン化物であり、具体的には、クロム(IV)- $\eta$ -ブトキシド、クロム(III)アセチルアセトナート、クロム(III)トリフルオロアセチルアセトナート、クロム(III)ヘキサフルオロアセチルアセトナート、クロム(III)(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタジジオナート)、 $Cr(PhCOCHCOPh)_3$ 、クロム(II)アセテート、クロム(III)アセテート、クロム(III)-2-エチルヘキサノエート、クロム(III)ベンゾエート、クロム(III)ナフテネート、 $Cr(CH_3COCHCOOCH_3)_3$ 、塩化第一クロム、塩化第二クロム、臭化第一クロム、臭化第二クロム、ヨウ化第一クロム、ヨウ化第二クロム、フッ化第一クロム、フッ化第二クロム等が挙げられる。(但し、Rhはフェニル基を表わす。)また、上記のクロム化合物と電子供与体から成る錯体も好適に使用することが出来る。電子供与体としては、窒素、酸素、リン又は硫黄を含有する化合物の中から選択される。

【0025】クロム化合物と電子供与体から成る錯体の例としては、ハロゲン化クロムのエーテル錯体、エステル錯体、ケトン錯体、アルデヒド錯体、アルコール錯体、アミン錯体、ニトリル錯体、ホスフィン錯体、チオエーテル錯体などが挙げられる。具体的には、 $CrCl_3 \cdot 3THF$ 、 $CrCl_3 \cdot 3DOX$ 、 $CrCl_3 \cdot (CH_3CO_2-n-C_4H_9)$ 、 $CrCl_3 \cdot (CH_3CO_2C_2H_5)$ 、 $CrCl_3 \cdot 3(i-C_3H_7OH)$ 、 $CrCl_3 \cdot 3[CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2OH]$ 、 $CrCl_3 \cdot 3PRD$ 、 $CrCl_3 \cdot 2(i-C_3H_7NH_2)$ 、 $[CrCl_3 \cdot 3CH_3CN] \cdot CH_3CN$ 、 $CrCl_3 \cdot 3PPh_3$ 、 $CrCl_2 \cdot 2THF$ 、 $CrCl_2 \cdot 2PRD$ 、 $CrCl_2 \cdot 2[(C_2H_5)_2NH]$ 、 $CrCl_2 \cdot 2CH_3CN$ 、 $CrCl_2 \cdot 2[P(CH_3)_2Ph]$ 等が挙げられる。(但し、THFはテトラヒドロフランを、DOXはジオキサンを、PRDはピリジンを、それぞれ表わす。)

【0026】クロム化合物としては、炭化水素溶媒に可溶な化合物が好ましく、クロムの $\beta$ -ジケトナート塩、カルボン酸塩、 $\beta$ -ケトエステルのアニオンとの塩、 $\beta$ -ケトカルボン酸塩、アミド錯体、カルボニル錯体、カ

ルベン錯体、各種シクロペンタジエニル錯体、アルキル錯体、フェニル錯体などが挙げられる。クロムの各種カルボニル錯体、カルベン錯体、シクロペンタジエニル錯体、アルキル錯体、フェニル錯体としては、具体的には、 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ 、 $(\text{CO})_5\text{Cr}(=\text{CCH}_3(\text{OCH}_3))$ 、 $(\text{CO})_5\text{Cr}(=\text{CC}_6\text{H}_5(\text{OCH}_3))$ 、 $\text{CpCrClI}_2$ 、 $(\text{Cp}^*\text{CrClI}(\text{CH}_3))_2$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CrClI}$ 等が例示される。(但し、 $\text{Cp}$ はシクロペンタジエニル基を、 $\text{Cp}^*$ はペンタメチルシクロペンタジエニル基を、それぞれ表わす。)

【0027】クロム化合物は、無機酸化物などの担体に担持して使用することも出来るが、担体に担持させずに、他の触媒成分と組み合わせて使用するのが好ましい。そして、クロム化合物を担体に担持させずに使用する場合は、複雑な操作を伴う担体への担持を省略でき、しかも、担体の使用による総触媒使用量(担体と触媒成分の合計量)の増大と言う問題をも回避することが出来る。

#### 【0028】窒素含有化合物(b)

本発明で使用する窒素含有化合物(b)としては、アミン、アミド及びイミドの群から選ばれる1種以上の化合物が使用される。本発明で使用するアミンとしては、1級または2級のアミンが用いられる。1級アミンとしては、エチルアミン、イソプロピルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、アニリン、ナフチルアミン等が例示され、2級アミンとしては、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジベンジルアミン、ビス(トリメチルシリル)アミン、モルホリン、イミダゾール、インドリン、インドール、ピロール、2,5-ジメチルピロール、3,4-ジメチルピロール、3,4-ジクロロピロール、2,3,4,5-テトラクロロピロール、2-アセチルピロール、ピラゾール、ピロリジン等が例示される。

【0029】本発明で使用するアミドとしては、1級または2級のアミンから誘導される金属アミドが挙げられ、例えば、上記の1級または2級のアミンとIA族、IIA族、III B族およびIVB族から選択される金属との反応により得られるアミドが挙げられる。かかる金属アミドとしては、具体的には、リチウムアミド、ナトリウムエチルアミド、カルシウムジエチルアミド、リチウムジイソプロピルアミド、カリウムベンジルアミド、ナトリウムビス(トリメチルシリル)アミド、リチウムインドリド、ナトリウムピロリド、リチウムピロリド、カリウムピロリド、カリウムピロリジド、アルミニウムジエチルピロリド、エチルアルミニウムジピロリド、アルミニウムトリピロリド等が挙げられる。

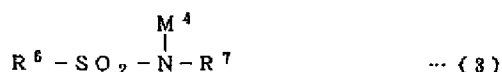
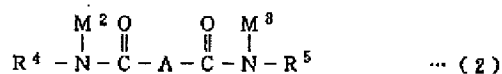
【0030】本発明においては、上記の2級のアミン、2級のアミンから誘導される金属アミド又はこれらの混合物が好適に使用される。特に、2級のアミンとして

は、ピロール、2,5-ジメチルピロール、3,4-ジメチルピロール、3,4-ジクロロピロール、2,3,4,5-テトラクロロピロール、2-アセチルピロール、2級のアミンから誘導される金属アミドとしては、アルミニウムピロリド、エチルアルミニウムジピロリド、アルミニウムトリピロリド、ナトリウムピロリド、リチウムピロリド、カリウムピロリドが好適である。そして、ピロール誘導体の中、ピロール環に炭化水素基を有する誘導体が特に好ましい。

【0031】本発明で使用する前記以外のアミド又はイミド化合物としては、下記一般式(1)~(3)で表される化合物などが挙げられる。

#### 【0032】

##### 【化1】



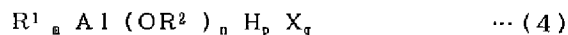
【0033】一般式(1)中、 $\text{M}^1$ は、水素原子または周期律表のIA、IIA、III B族から選ばれる金属元素であり、 $\text{R}^1$ は、水素原子、炭素数1~30のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、または、ヘテロ元素を含んでいてもよいアリール基を表し、 $\text{R}^2$ は、水素原子、炭素数1~30のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、または、ヘテロ元素を含んでいてもよいアリール基、または、アシル基 $\text{C}(=\text{O})\text{R}^3$ ( $\text{R}^3$ の定義は $\text{R}^1$ と同じであり、 $\text{R}^1$ と異なってもよい)を表し、 $\text{R}^1$ と $\text{R}^2$ は環を形成していてもよい。

【0034】一般式(2)中、 $\text{M}^2$ 及び $\text{M}^3$ は、水素原子または周期律表のIA、IIA、III B族から選ばれる金属元素であり、 $\text{R}^4$ 及び $\text{R}^5$ は、水素原子、炭素数1~30のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、または、ヘテロ元素を含んでいてもよいアリール基を表し、 $\text{R}^4$ と $\text{R}^5$ は環を形成していてもよく、Aは不飽和結合を含んでいてもよいアルキレン基を表す。

【0035】一般式(3)中、 $\text{M}^4$ は、水素原子または周期律表のIA、IIA、III B族から選ばれる金属元素であり、 $\text{R}^6$ は、水素原子、炭素数1~30のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、または、ヘテロ元素を含んでいてもよいアリール基を表し、 $\text{R}^7$ は、水素原子、炭素数1~

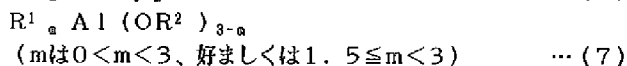
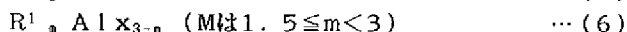
30のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、ヘテロ元素を含んでもよいアリール基、または、 $\text{SO}_2$   $\text{R}^8$  基 ( $\text{R}^8$  の定義は  $\text{R}^6$  と同じであり、 $\text{R}^6$  と異なってもよい) を表し、 $\text{R}^6$  と  $\text{R}^7$  は環を形成していてもよい。

【0036】一般式(1)又は一般式(2)で表されるアミド類としては、例えば、アセトアミド、N-メチルヘキサナミド、スクシナミド、マレアミド、N-メチルベンズアミド、イミダゾール-2-カルボキサミド、ジ-2-テノイルアミン、 $\beta$ -ラクタム、 $\delta$ -ラクタム、 $\epsilon$ -カプロラクタム、および、これらと周期律表のIA、IIAまたはIII B族の金属との塩が挙げられる。イミド類としては、例えば、1, 2-シクロヘキサンジカルボキシミド、スクシンイミド、フタルイミド、マレイミド、2, 4, 6-ピペリジントリオン、ペルヒドロアゼシン-2, 10-ジオン、および、これらと周期律表のIA、IIAまたはIII B族の金属との塩が挙げ



【0040】一般式(4)中、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は、炭素数が通常1~15、好ましくは1~8の炭化水素基であって互いに同一であっても異なってもよく、Xはハロゲン原子を表し、m, n, p 及び q はそれぞれ、 $0 < m \leq 3$ 、 $0 \leq n < 3$ 、 $0 \leq p < 3$ 、及び  $0 \leq q < 3$ 、の範囲の数であって、 $m+n+p+q=3$ である。

【0041】上記のアルキルアルミニウム化合物としては、例えば、下記一般式(5)で示されるトリアルキル



【0043】上記のアルキルアルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムヒドリド等が挙げられる。これらの中、ポリマーの副生が少ないと言う点でトリアルキルアルミニウムが特に好ましい。アルキルアルミニウム化合物は、2種以上の混合物であってもよい。

【0044】ハロゲン含有化合物(d)

本発明で使用する触媒は上述の3成分から本質的に形成されるのが好ましいが、これら3成分に加えて、ハロゲン含有化合物(d)を触媒調製に用いるのが更に好ましい。ハロゲン含有化合物(d)としては、ハロゲン原子が含まれる化合物であればよいが、下記のハロゲン含有化合物(1)~(4)が好ましい。

【0045】ハロゲン含有化合物(1)は、周期律表のIII A、III B、IV A、IV B、V A、V B、及びVI B族から選ばれる元素を含むハロゲン含有化合物である。具

えられる。

【0037】一般式(3)で示されるスルホンアミド類およびスルホンイミド類としては、例えば、ベンゼンスルホンアミド、N-メチルメタンスルホンアミド、N-メチルトリフルオロメタンスルホンアミド、および、これらと周期律表のIA、IIAまたはIII B族の金属との塩が挙げられる。これらのアミド又はイミド化合物の中、一般式(1)で表される化合物が好ましく、特に、一般式(1)中の  $\text{R}^2$  がアシル基  $\text{C}(=\text{O})\text{R}^3$  を表し、 $\text{R}^1$  と  $\text{R}^2$  が環を形成しているイミド化合物が好ましい。

【0038】アルキルアルミニウム化合物(c)

本発明で使用するアルキルアルミニウム化合物(c)としては、下記一般式(4)で示されるアルキルアルミニウム化合物が好適に使用される。

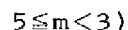
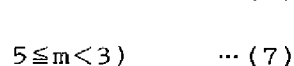
【0039】

【化2】

アルミニウム化合物、一般式(6)で示されるハロゲン化アルキルアルミニウム化合物、一般式(7)で示されるアルコキシアルミニウム化合物、一般式(8)で示される水素化アルキルアルミニウム化合物などが挙げられる。なお、各式中の  $\text{R}^1$ 、Xおよび  $\text{R}^2$  の意義は前記と同じである。

【0042】

【化3】



体的には、塩化スカンジウム、塩化イットリウム、塩化ランタン、四塩化チタン、四塩化ジルコニウム、四塩化ハフニウム、三塩化ホウ素、塩化アルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、塩化ガリウム、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、ヘキサクロロベンゼン、1, 3, 5-トリクロロベンゼン、トリチルクロリド、四塩化シラン、トリメチルクロロシラン、四塩化ゲルマニウム、四塩化スズ、トリブチルスズクロリド、三塩化リン、三塩化アンチモン、トリチルヘキサクロロアンチモネート、五塩化アンチモン、三塩化ビスマス、三臭化ホウ素、三臭化アルミニウム、四臭化炭素、プロモホルム、プロモベンゼン、ヨードメタン、四臭化ケイ素、ヘキサフルオロベンゼン、フッ化アルミニウム等が挙げられる。これらの中では、ハロゲン原子の数が多い化合物が好ましく、また、低重合反応を行なう溶媒に可溶の化合物が好ましい。ハロゲン含有化合物(1)のハロゲンとしては、臭素または塩素、中でも活性、目的生成物の

選択性等総合的にみて塩素を用いるのが好ましく、特に好ましいハロゲン含有化合物(1)は、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロエタン、四塩化チタン、四塩化ゲルマニウム、四塩化スズである。これらの2種以上の混合物を用いることも出来る。ハロゲン含有化合物(2)は、3個以上のハロゲン原子で置換された炭素数2以上の直鎖状炭化水素類である。ハロゲン含有化合物(2)における直鎖状炭化水素類としては、直鎖状飽和炭化水素類が好ましく、隣り合った2個の炭素に3個以上のハロゲン原子が置換した直鎖状炭化水素類が好ましい。

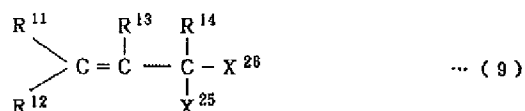
【0046】ハロゲン含有化合物(2)におけるハロゲンとしては、塩素または臭素、中でも活性、目的生成物の選択性等総合的にみて塩素を用いるのが好ましい。ハロゲン含有化合物(2)としては、具体的には、1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 1, 2-トリクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、ペンタクロロエタン、ヘキサクロロエタン、1, 1, 1-トリクロロプロパン、1, 1, 2, 2-テトラクロロプロパン、1, 1, 1-トリクロロブタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロブタン、1, 1, 1-トリクロロペンタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロペンタン、1, 1, 1-トリブプロモエタン、1, 1, 2, 2-テトラブプロモエタン等が挙げられる。これらの中では、特に、1, 1, 1-トリクロロエタン、ペンタクロロエタン、ヘキサクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンが好適である。

【0047】ハロゲン含有化合物(2)の使用は、触媒活性および三量体化物の選択率が著しく向上するだけでなく触媒の経時劣化を改善できるという利点がある。ハロゲン含有化合物(3)はハロゲン化環状炭化水素である。環状炭化水素としては、環状飽和炭化水素が好ましく、ハロゲン含有化合物(3)としては3個のハロゲン原子で置換された環状飽和炭化水素が特に好ましい。そして、ハロゲン原子としては塩素または臭素、中でも活性、目的生成物の選択性等、総合的にみて塩素を用いるのが好ましい。

【0048】ハロゲン含有化合物(3)の中では、特に1, 2, 3-トリクロロシクロプロパン、ペンタクロロシクロプロパン、1, 2, 3, 4-テトラクロロシクロブタン、1, 2, 3, 4, 5-ペンタクロロシクロペンタン、1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサクロロシクロヘキサンが好適である。ハロゲン含有化合物(3)の使用は、触媒活性および三量体化物の選択率が著しく向上するだけでなく触媒の経時劣化を改善できるという利点がある。ハロゲン含有化合物(4)は、下記一般式(9)で表わされる化合物である。

【0049】

【化4】



【0050】一般式(9)中、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{14}$ は水素又はアルキル基を表わし、 $\text{X}^{25}$ は水素原子、アルキル基又はハロゲン原子を表わし、 $\text{X}^{26}$ はハロゲン原子を表わす。また、ハロゲンとしては塩素又は臭素、中でも活性、目的生成物の選択性等総合的にみて塩素を用いるのが好ましい。ハロゲン含有化合物(4)として具体的には、塩化アリル、3, 3-ジクロロ-1-プロペン、3-クロロ-1-ブテン、3, 3-ジクロロ-1-ブテン、1-クロロ-2-ブテン、1, 1-ジクロロ-2-ブテン、3-クロロ-3-メチル-1-ブテン、3-クロロ-1-ペンテン、3, 3-ジクロロ-1-ペンテン、4-クロロ-2-ペンテン、4, 4-ジクロロ-2-ペンテン、1-クロロ-2-ペンテン、1, 1-ジクロロ-2-ペンテン等が挙げられるが、塩化アリルが最も好ましい。

【0051】ハロゲン含有化合物(4)の使用は、触媒活性、三量体化物の選択率が著しく向上するだけでなく、ハロゲン原子当りの活性が高い為、使用するハロゲン含有化合物の量が少量で済み、また反応工程あるいは蒸留精製時に生成するハロゲン含有分解物が少量である為、得られた三量体化物を精製する際ハロゲン含有不純物を容易に分離でき目的生成物を高純度で回収することができるという利点がある。

【0052】また、本発明においては、ハロゲン含有化合物として、 $t$ -ブチルジメチルシリルトリフラート( $t\text{-BuMe}_2\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ )、トリスベンタフルオロフェニルボロン( $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ )、トリフルオロメタンスルホン酸( $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ )、ヘキサフルオロイソプロパノール( $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ )等も好適に使用することが出来る。

【0053】本発明においては、好ましくは上記の各触媒成分(a)~(c)、更に好ましくは(a)~(d)から調製されたクロム系触媒を使用して液状反応媒体中で $\alpha$ -オレフィンの低重合を行なう。そして、クロム化合物(a)として例えば塩化第一クロムのようにハロゲンを含有するクロム化合物を使用する場合、当該クロム化合物はハロゲン含有化合物(d)としても機能する。また、同様に、(c)アルキルアルミニウム化合物(c)として例えばジエチルアルミニウムモノクロリドのようにハロゲンを含有するアルキルアルミニウム化合物を使用する場合、当該アルキルアルミニウム化合物は、ハロゲン含有化合物(d)としても機能する。

【0054】 $\alpha$ -オレフィン

本発明において低重合反応に供する原料 $\alpha$ -オレフィンとしては、炭素数が2~30の置換または非置換の $\alpha$ -オレフィンが使用される。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、3



ーメチルー1ーブテン、4ーメチルー1ーペンテン等が挙げられる。特に、原料 $\alpha$ -オレフィンとしてエチレンが好適であり、本発明によればエチレンからその三量体である1ーヘキセンを高収率かつ高選択で得ることが出来る。

#### 【0055】反応溶媒

本発明においては、反応溶媒としては、ブタン、ペンタン、3ーメチルペンタン、ヘキサン、ヘプタン、2ーメチルヘキサン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリン等の炭素数1～20の鎖状または脂環式の飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレン、テトラリン等の芳香族炭化水素などが使用される。これらは、単独で使用する他、混合溶媒として使用することも出来る。また、本発明においては反応原料の $\alpha$ -オレフィンそのものや他のオレフィンを溶媒とすることもできる。オレフィンを溶媒とする場合には、常温で液状のものをを用いるのが好ましい。溶媒として特に好ましいのは、炭素数が4～7の鎖状飽和炭化水素または脂環式飽和炭化水素である。これらの溶媒を使用することにより、ポリマーの副生を抑制することが出来、更に、脂環式飽和炭化水素を使用した場合は、高い触媒活性が得られるという利点がある。

#### 【0056】触媒調製

本発明で低重合反応に用いる触媒は、好ましくは、クロム化合物(a)、アミン、アミド及びイミドから選ばれる窒素含有化合物(b)、アルキルアルミニウム化合物(c)、及び更に好ましくはハロゲン含有化合物(d)を接触させることにより調製されるが、この際、クロム化合物(a)とアルキルアルミニウム化合物(c)とは $\alpha$ -オレフィンの存在下に接触させるのが好ましい。すなわち、クロム化合物(a)及びアルキルアルミニウム化合物(c)のそれぞれは、窒素含有化合物(b)やハロゲン含有化合物(d)と事前に接触させてもかまわないが、両者は $\alpha$ -オレフィンの存在下に初めて接触させるようにする。このようにして触媒を調製すると、触媒活性が著しく向上し、且つ、三量体化合物の選択率が非常に高く、また得られる $\alpha$ -オレフィン低重合体の純度も極めて高いという利点がある。

【0057】本発明における触媒の調製法について更に詳細に説明すると、触媒は好ましくは(a)～(c)、更に好ましくは(d)の各成分を、20～150℃、好ましくは50～100℃で混合することにより調製されるが、予め調製して反応帯域に供給してもよく、また触媒調製に用いる(a)～(d)の各成分を反応帯域に供給して、その場で触媒を生成させてもよい。いずれの方法による時も、触媒の調製は、上記したように(a)クロム化合物と(c)アルキルアルミニウム化合物とが $\alpha$ -オレフィンの存在下に初めて接触する態様で行なうようにする。この態様により高性能の触媒が生成する理

由は、クロム化合物(a)とアルキルアルミニウム化合物(c)との接触により生成する反応物は極めて不安定であり、そのままでは容易に分解してしまうが、 $\alpha$ -オレフィンが存在すると $\alpha$ -オレフィンがこれに配位して反応生成物が適度に安定化することによるものと考えられる。

#### 【0058】低重合反応

本発明方法による $\alpha$ -オレフィンの低重合反応は上記した温調エレメント方式の槽容器を用いて連続的に $\alpha$ -オレフィンとアルキルアルミニウム化合物ならびにクロム化合物及び他の触媒成分を供給して下記反応条件下(反応温度と反応圧力等)で $\alpha$ -オレフィンの低重合反応を行なう。上記槽容器の反応帯域中への各触媒成分の供給はクロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが $\alpha$ -オレフィンの存在下で初めて接触する態様であればいずれの方法であってもよく、その供給方法の一例を下記に示す。

【0059】(1)クロム化合物(a)を含む溶液、窒素含有化合物(b)とアルキルアルミニウム化合物

(c)及びハロゲン含有化合物(d)を含む溶液ならびに $\alpha$ -オレフィンをそれぞれ反応帯域に供給する方法

(2)クロム化合物(a)と窒素含有化合物(b)及びハロゲン含有化合物(d)を含む溶液、アルキルアルミニウム化合物(c)を含む溶液ならびに $\alpha$ -オレフィンをそれぞれ反応帯域に供給する方法、

(3)クロム化合物(a)及びハロゲン含有化合物(d)を含む溶液、窒素含有化合物(b)及びアルキルアルミニウム化合物(c)を含む溶液ならびに $\alpha$ -オレフィンをそれぞれ反応帯域に供給する方法、

(4)クロム化合物(a)及び窒素含有化合物(b)を含む溶液、アルキルアルミニウム化合物(c)及びハロゲン含有化合物(d)を含む溶液ならびに $\alpha$ -オレフィンをそれぞれ反応帯域に供給する方法、

(5)クロム化合物(a)、窒素含有化合物(b)、アルキルアルミニウム化合物(c)、ハロゲン含有化合物(d)及び $\alpha$ -オレフィンをそれぞれ反応帯域に供給する方法、

【0060】上記反応帯域に供給するクロム化合物

(a)の供給量は反応媒体1リットル当り $2 \times 10^{-2}$ ミリモル以下、望ましくは $1 \times 10^{-5}$ ～ $1 \times 10^{-7}$ ミリモルの範囲である。また反応帯域に供給する各触媒成分のモル比は通常、(a):(b):(c):(d)=1:0.1～100:0.1～500:0.1～100、好ましくは(a):(b):(c):(d)=1:1～10:5～50:1～10の範囲である。

【0061】更に、 $\alpha$ -オレフィンの供給量としては、触媒活性及び目的生成物の選択率を向上させるためには、高濃度の $\alpha$ -オレフィンを用いることが望ましい。具体的には、反応溶媒中の $\alpha$ -オレフィン濃度が、通常5～100mol%、望ましくは10～100mol

％、特に望ましくは20～100mol％の条件下で、クロム系触媒と $\alpha$ -オレフィンとを接触させることが望ましい。特に、 $\alpha$ -オレフィンとしてエチレン等の低沸点 $\alpha$ -オレフィンを用いる場合には、 $\alpha$ -オレフィン圧が通常、約3～250kg/cm<sup>2</sup>、望ましくは約5～100kg/cm<sup>2</sup>、更に望ましくは約5～50kg/cm<sup>2</sup>の条件下で、接触させることが好ましい。このような条件下で接触させることにより、触媒調製工程を経ることなく、 $\alpha$ -オレフィンの低重合を行うことができる。

【0062】本発明における反応帯域中での $\alpha$ -オレフィンの低重合反応条件としては、例えば反応温度は、通常0～250℃、好ましくは10～150℃、更に好ましくは20～100℃である。一方、反応圧力は、通常、3～250kg/cm<sup>2</sup>の範囲から選択し得るが、好ましくは、約5～100kg/cm<sup>2</sup>の圧力である。そして、滞留時間は、通常1分から20時間、好ましくは0.5～6時間の範囲とされる。

【0063】また、反応時に水素を共存させるならば、触媒活性及び三量体の選択率の向上が認められるので好ましい。共存させる水素の量は、水素分圧として、通常0.1～100kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは1～80kg/cm<sup>2</sup>の範囲とされる。反応液中の副生ポリマーの分離除去は、公知の固液分離装置を適宜使用して行なわれ、回収された $\alpha$ -オレフィン低重合体は、必要に応じて精製される。精製には、通常、蒸留精製が採用され、本発明においては使用されるハロゲン含有化合物の量が少なく、かつ分解生成物が少ないため目的とする成分を高純度で回収することができる。本発明により特に、エチレンから高純度の1-ヘキセンを工業的に製造することができる。

【0064】

【実施例】次に、本発明の具体的態様を実施例を用いて説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、以下

表-1 (ポリマーの付着状況)

	付 着 場 所		触媒効率 (g-1-ヘキセン/g-Cr)	副生ポリマー率 (wt%)
	溶 接 部	その他の部位		
実施例 1	○	○	775.000	0.10
比較例 1	×	△	753.000	0.08

判定基準：○…全表面積の10％未満の内壁に付着が生成

△…全表面積の10％以上、50％未満の内壁に付着が生成

×…全表面積の50％以上の内壁に付着が生成

【0067】

【発明の効果】本発明に従って $\alpha$ -オレフィンの低重合反応を温調エレメント方式の槽容器を用いて行うことに

の実施例によって限定されるものではない。

実施例1

内容積200リットルを有する図3に示す温調エレメント方式の槽容器の内壁(温調エレメントの内筒の表面)を電解研磨処理によりR<sub>max</sub> 1.2 $\mu$ m程度とした攪拌機付のステンレス製温調エレメント方式の槽容器に、一方の触媒供給管から2,5-ジメチルピロールを5.6mol/hr、トリエチルアルミニウムを37.4mol/hr、及びヘキサクロロエタン3.74mol/hrの供給速度で、それぞれn-ヘプタン溶液として供給した。他方の触媒供給管からはエチレンと共にクロム(III)-2-エチルヘキサノエートを0.93mol/hr(0.44g/hr)の供給速度でn-ヘプタン溶液として連続的に供給した。該槽容器へのn-ヘプタンの全供給量は150リットル/hrである。該槽容器を80℃に保ち、エチレンを全圧35kg/cm<sup>2</sup>Gとなるように連続的に供給して、エチレンの低重合反応を行なわせた。該槽容器からは内溶液量が150リットルを維持するように反応液抜出管を経て反応液を抽出しながら、エチレンの低重合反応による1-ヘキセンの製造を連続的に行った。運転を長時間続行した後、未反応のエチレンを回収し、反応生成液を抜き出し、槽容器を開放して槽容器内壁へのポリマーの付着状況を観察した。その結果を表-1に示す。なお、運転中の触媒効率(g-1-ヘキセン/g-クロム)とポリエチレン副生率も表-1に示す。

【0065】比較例1

槽容器の形式を図8に示す内部ジャケット方式としたこと以外は全て実施例1と同条件でエチレンの低重合反応を行い、同様の評価を実施した。その結果を表-1に示す。

【0066】

【表1】

より、内部ジャケット方式と同様に低重合時に内容物と冷媒とを隔てる部分の板の厚さを薄くすることができるので熱伝導性に優れ、反応熱の除去を効果的に行うこと

ができ、高い生産性で $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造を行なうことができる。また、本発明方法においては槽容器の内表面に溶接部が占める割合が少ないので、重合体ポリマーの付着生成も少なくなり、 $\alpha$ -オレフィンの低重合反応を長時間連続して行なうことが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明方法で使用される槽容器の一例を示す縦断面図

【図2】図1の要部拡大図

【図3】本発明方法で使用される槽容器の他の例を示す縦断面図

【図4】本発明方法で使用される槽容器のさらに他の例を示す縦断面図

【図5】図4の要部拡大図

【図6】本発明方法で使用される槽容器のさらに他の例を示す縦断面図

【図7】従来の槽容器の例を示す縦断面図

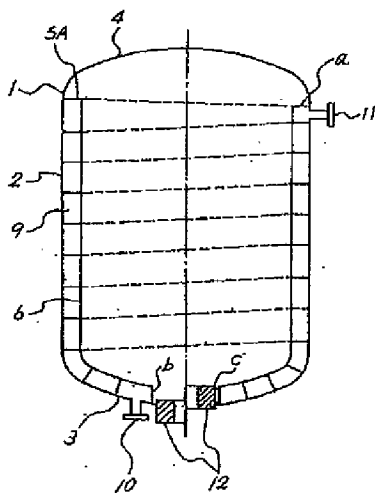
【図8】従来の槽容器の他の例を示す要部拡大断面図

【符号の説明】

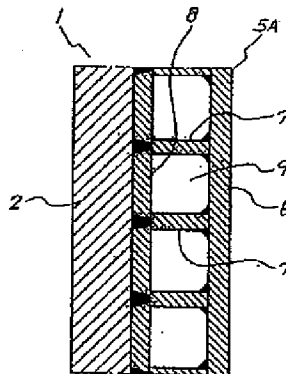
1 容器本体

- 2 円筒形胴部
- 3 底部鏡板
- 4 頂部鏡板
- 5A, 5B 温調エレメント
- 6 内筒
- 7, 21 仕切板
- 8 外ストリップ
- 9, 23 熱媒流路
- 10 熱媒流路入口
- 11 熱媒流路出口
- 12 槽容器ノズル
- 13 隔壁
- 14 間隙室
- 15 圧力バランス機構
- 16, 16<sub>1</sub> 連通管
- 17 バランスピストン
- H 間隙
- 20 外部ジャケット
- 22 内ストリップ

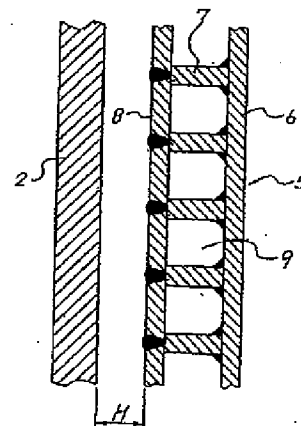
【図1】



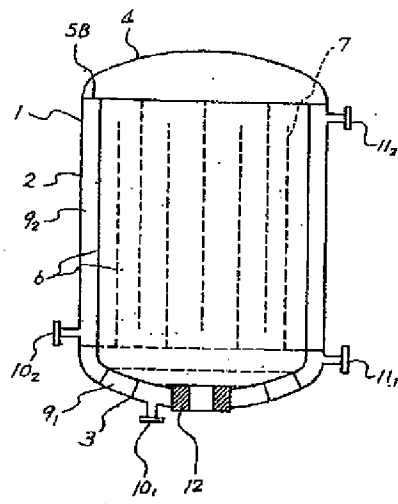
【図2】



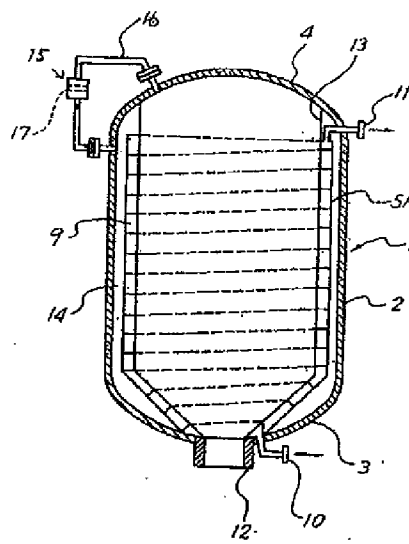
【図5】



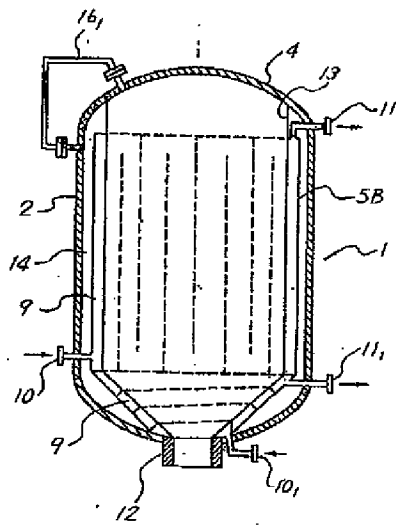
【図3】



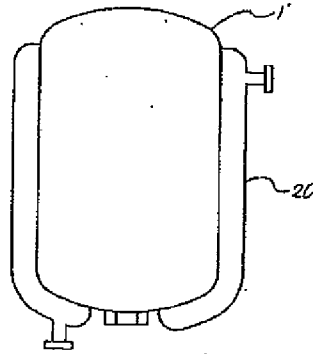
【図4】



【図6】



【図7】



【図8】

